

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平7-505421

第3部門第3区分

(43) 公表日 平成7年(1995)6月15日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 L 101/00	L T B	7242-4 J	
C 0 4 B 24/08		2102-4 G	
24/28	Z	2102-4 G	
C 0 8 F 8/44	M H V	7308-4 J	
C 0 8 K 3/22	K A E	7242-4 J	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-517055
 (86) (22) 出願日 平成5年(1993)3月25日
 (85) 翻訳文提出日 平成6年(1994)10月3日
 (86) 国際出願番号 P C T / E P 9 3 / 0 0 7 2 7
 (87) 国際公開番号 W O 9 3 / 2 0 1 1 4
 (87) 国際公開日 平成5年(1993)10月14日
 (31) 優先権主張番号 P 4 2 1 1 1 1 8 . 8
 (32) 優先日 1992年4月3日
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
 (81) 指定国 EP (A T , B E , C H , D E ,
 D K , E S , F R , G B , G R , I E , I T , L U , M
 C , N L , P T , S E) , A U , B G , B R , C A , C
 Z , F I , H U , J P , K R , L K , N O , N Z , P L
 , R O , R U , S K , U A , U S

(71) 出願人 ヘンケル・コマンディットゲゼルシャフ
 ト・アウフ・アクチェン
 ドイツ連邦共和国 デー40191 デュッ
 セルドルフ (番地の表示なし)
 (72) 発明者 クラウク、ヴォルフガング
 ドイツ連邦共和国 デー4005 メールブ
 ッシュ、ノイエル・ヴェーク 30番
 (72) 発明者 ルスト、エルンスト・ウルリッヒ
 ドイツ連邦共和国 デー5060 ベルギッ
 シューグラトバッハ 2、ピュッツヴェ
 ーク 25番
 (74) 代理人 弁理士 青山 稔 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イオン性ポリマー

(57) 【要約】

本発明はカルボキシ官能性の油脂をベースにした出発材料と多価イオンの塩との反応により得られるイオン性ポリマーに関する。それらはシーラント、塗料および接着剤として、並びにプラスチック配合物用およびモルタル、石こうおよびセメント用添加剤として用いる。出発混合物は1成分の配合物として、および2成分の配合物として存在してもよい。

請求の範囲

1. 多価金属イオンと多塩基性カルボン酸から得られるイオン性ポリマーであつて、該カルボン酸が油脂をベースにしていることを特徴とするイオン性ポリマー。
2. カルボン酸が1〜10塩基性、好ましくは2〜5塩基性であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のイオン性ポリマー。
3. カルボン酸の分子量が400を超えることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載のイオン性ポリマー。
4. 金属イオンが、カウンターイオンとしてオキサイド、ハイドロオキサイド、カーボネートおよびハイドロジェンカーボネートを有するCa, Mg, Zn, Zr, Fe, AlおよびTiであることを特徴とする請求の範囲第1〜4項のいずれかに記載のイオン性ポリマー。
5. 金属イオン含量が、塩として90重量%まで、好ましくは40重量%まで、特に好ましくは20重量%までであることを特徴とする請求の範囲第1〜4項のいずれかに記載のイオン性ポリマー。
6. 無水物および金属塩の混合物により増強づけられる、請求の範囲第1項または第2項に記載のイオン性ポリマー製造用の一成分の、水分で硬化する出発混合物。
7. カルボン酸または無水物を、多価金属イオンをすでに含んでいる基材に塗布することを特徴とする請求の範囲第1〜5項のいずれかに記載のイオン性ポリマーの製造方法。
8. カルボン酸および金属イオンの混合物を室温(20±15℃)で硬化させることによる請求の範囲第1〜5項のいずれかに記載のイオン性ポリマーの製造方法。
9. 接着剤、特にエマルジョンをベースにした、触圧の、ホットメルトの2成分接着剤としての、および組積用および屋根材料接着剤としての請求の範囲第1〜5項のいずれかに記載のイオン性ポリマーの使用。
10. サーフェーサーおよびシーラントとしての請求の範囲第1〜5項のいずれかに記載のイオン性ポリマーの使用。

明 細 書
イオン性ポリマー

本発明は多価イオンと多塩基性カルボン酸から得られるイオン性ポリマー、その製造および使用に関する。

イオン性ポリマーは主鎖またはその側鎖の部分としてイオン性の基を有するポリマーである。イオン含量によりそれらは高分子電解質とアイオノマーに分けられる。高分子電解質は大きいパーセントのイオン含量を有し、一般に水溶性であり、例としてポリメタクリル酸またはポリアクリル酸がある。対照的に、アイオノマーはその非常に非極性の主鎖およびその比較的小さいイオン性基含量のため一般に水不溶性である。公知のアイオノマーはポリアクリレート、ポリウレタンおよび特にエチレンとカルボキシ官能性のモノマー、特にメタクリル酸との熱可塑性ポリマーであり、それらはナトリウム、カリウム、マグネシウムまたは亜鉛塩として部分的に存在する。イオン性の結合のためそれらは熱可逆的に破壊される。それらは例えば包被用フィルムおよびコーティング材料として並びに特に粘着性のフィルムとして用いられる。

カルボキシル基で安定化された分散体(アニオン性分散体)は多価の溶解したカチオン(例えば Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 等)と接触すると容易に凝結することも当業者に知られている。何故なら不溶性のカルボキシル塩は乳化剤効果を失くさせるからである。この原理は乾燥とリガンドの蒸発後の錯化したZnまたはZrイオンによるフィルムの水底沈性および非粘着性におけるカルボキシル基含有の分散体を改良するのに用いられる(例えば欧州特許0197662号、ドイツ特許2337606号、同3800984号参照)。従ってイオン相溶性の分散体は一般にカチオンの、または非イオンのに安定化される。

さらに、溶媒中で製造されたカルボキシル基を有する特殊な塩のOH基末端の化合物が、それらの性質、例えばそれらの融点を、2価の塩による2量化により硬化させることがマツダおよびコサンダラマンの研究から知られている(例えばエッチ・マツダ(B. Matsuda)、ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス(Journal of Polymer Science)、12巻、455〜468頁(1974)；エッチ・

11. 塗料としての請求の範囲第1〜5項のいずれかに記載のイオン性ポリマーの使用。

12. 分散体の形で請求の範囲第1〜5項のいずれかに記載のイオン性ポリマーの使用。

13. フィラーとしての、特にプラスチック用防炎剤としての請求の範囲第1〜5項のいずれかに記載のポリマーの使用。

コタンダラマン(R. Kothandaraman)、ポリマー・ビューレティン(Polymer Bulletin)、13巻、353〜356頁(1985)参照)。有機溶媒に溶解後、多価イオンにより架橋されたこれらの固体を芳香族または脂肪族のジイソシアネートと反応させてガラス様ポリマーを形成させることができる。

しかしながら、個々の脂肪および油をベースにしたオリゴマーの構造単位を多価イオンの塩により単に結合させることにより有用な性質を与える、特に室温で加工できるオリゴマーを記載した先行技術文献はない。

今日まで、シーラント、コーティング(例えばラッカーおよびペイント)、接着剤、プラスチック加工および防火等の分野における生態学的により安全な製品の要求(それらは環境意識の増加から生じている)は部分的に満たされているだけである。有機溶媒および液体モノマーまたは塩素を含むポリマーは別のシステムで置き換えねばならない。かくして有機溶媒に溶解したポリマーは過去2、30年に例えばポリマーの水溶性分散体によりますます置き換えられつつある。このような製品は液相の蒸発により硬化され、その蒸発は体積の相当な収縮、および水をベースにしたシステムの場合には乾燥時間の気候条件への大きな依存を起こし得るまたは起こす。

最終の性質を確立するための予備成形したポリマーを既に含むシステムの外に、1または2の成分の化学反応により硬化するモノマーまたはオリゴマーをベースにした反応系もある。シアノアクリレート、NCO-末端ポリウレタン(それらは水分の影響下に硬化または架橋する)、または2成分エポキシドおよびポリウレタンは当業者によく知られている。1成分反応系と同様に、樹脂と触媒よりなる2成分の製品配合物は、非常に反応性の毒物学的に安全でないモノマーまたは液体モノマーをしばしば含む、または使用時に望ましくない分解生成物を生成する(ラベルでの警告により消費者に一般的に通知しなければならない事実)。

反応性の系の利点には、例えばその比較的低い出発粘度(高分子量ポリマーは硬化工程中にのみ生じる。)および体積の著しい収縮のない100%の系を得る可能性がある。公知の1および2成分反応系の長所を利用するが、同時に毒物学的により安全なそして環境的により調和できる出発のモノマーまたはオリゴマー

に訴えることができることが大変望ましい。

液体であるか、または使用温度、特に室温で未だ広げることができる毒物学的に実質的に安全なカルボン酸が、多価イオン、場合により水分の影響下に硬化し、高性能のポリマー構造を生じること（「イオン性硬化」）が今驚くべきことに見出された。非常に粘潤であるか若しくは固体であり、または室温で広げることができない対応する構造の材料は、例えばイソシアネート架橋によるホットメルト接着剤硬化から知られるように、同じ原理に基づいて内部的に硬化してよい。

従って本発明はカルボン酸および多価金属イオンから得られるイオン性ポリマーに関するものであり、カルボン酸は油脂の化学的改変により得られる。油脂またはそれから製造される誘導体は、植物および動物起源の両方であってもよく、場合によっては石油化学的な方法により選択的に合成してもよい。

適当なカルボン酸は、オリゴマー分子当たり平均して少なくとも1、好ましくは1〜10、より好ましくは2〜5個のカルボン酸を有するか、水との反応によりこれらのカルボン酸基を離脱させることができる、すべての油脂をベースにした原料の代替である。それらは、例えばエン反応、エステル交換反応、縮合反応、グラフト（例えば無水マレイン酸、アクリル酸等との）および例えばエポキシ化とその後の開環により得られる。このような基本的なオレオケミカル反応は、2重結合および/またはOH基を有する油脂、例えばセイヨウアブラナ（新しい）、ヒマワリ、大豆、亜麻仁、ココナツ、オイルパーム、オイルパーム仁およびオリブの木からの油脂について好ましくは行われる。

好ましい油脂は、6.7%のオレイン酸、2%のステアリン酸、1%のヘプタデカン酸、1.0%の飽和C₁₇₋₁₉酸、1.2%のリノール酸、2%の飽和のC₂₁以上の酸という積分布を有する牛脂、または例えば約80%のオレイン酸、5%のステアリン酸、8%のリノール酸および約7%のパルミチン酸よりなる新しいヒマワリ（NSF）の油である。

エン反応は例えば不飽和の油脂について無水物で高温で行われる。2重結合のエポキシ化および例えばアミン、アミノアルコール、アルコール、ジオール、ポ

リオール、ヒドロキシカルボン酸またはポリカルボン酸による次の開環は、酸または無水物基を有する必要な油脂をベースにした出発物質への遷移を与える。これらの反応に用いる脂肪酸も不飽和基またはOH基を有する油脂の加水分解生成物であってもよい。例えば同時の、若しくは後の場合またはエステル交換反応等の他の反応は、COOH末端の油脂をベースにした構造要素の分子量の更なる増加をもたらすことができる。出発物質のオリゴメリ化度または分子重および性質は、生成するオリゴマーが対応する加工温度（例えば室温でさえ）で広げ、または加工できるように、当業者に一般的に知られた見地に従って選択すべきである。

適した多価金属イオン（好ましくは+2〜+4の酸化状態では、例えば金属石ケンから知られるように、カルボキシル基と溶解性のよくないコンプレックスを作るいずれかのイオンである。好ましいカチオンはCa, Be, Mg, Al, Zn, Sr, Cd, Ba, Hg, Sn, Zr, Pb, Ti, V, Cr, Co, Mn, Cu, Bi, FeおよびNiである。これらのうち、Mg, Ca, Al, SnおよびZrが特に適している。1価の金属イオンLi, Na, K, Cu, Rb, Ag, Cs、好ましくはLi, Na, Kもカチオン含量を基準にして65%まで、好ましくは30%までの化学量論量用いてもよい。原理的には適当なカウンタートイオンは、例えばハロゲン、特にIおよびCl、ナイトライド、ナイトレート、サルファイト、カーボネート、ハイドロジェンカーボネート、クロレート、パークロレート、ハイドロオキサイド、オキサイド、ホーメイト、アセテートおよびプロピオネートおよびそれらの水和物等の任意の有機および無機アニオンである。好ましい陰極はハイドロオキサイド、水和したオキサイド、オキサイドおよび/またはカーボネート、特にアクオオキサイド（aquozide）を含む。アクオオキサイドは、オキサイドと水から実験的にまたは形式的に誘導される多価金属の任意の化合物、すなわちハイドロオキサイド、水和したオキサイドまたはオキサイドアクエート（aquate）であると理解される。

90重量%までの、好ましくは40重量%までの、より好ましくは20重量%までの塩を加える。

本発明による新しい配合物は、多価金属イオンの塩の細かい粒子の懸濁液、お

よび場合により、カルボキシ官能性オリゴマーにおいて僅かにアルカリ性の反応を示す添加剤および塩よりなる。必要な塩は遊離の形で存在してもよく、または例えば数面に（例えば酸化的アルミ、シリカゲルまたはクレー）吸着され、溶解しまたはミクロカプセル化され、例えば粘度を改良し、または反応をある程度に抑制してもよい。

さらに商業的に入手できるCa, Mg, AlまたはFeイオンを含んだモルタル、石こうおよびセメントも可能性あるカチオンドナーとして適している。この場合にはクレームされたイオン性ポリマーは、カルボン酸または無水物を、多価金属イオンを既に含有する基材に塗布することにより製造する。この場合には両方の硬化メカニズム（モルタル、石こうおよびセメントの硬化、並びにカルボン酸の開環）が同時に行われ、配合物の最終の性質は個々の成分の濃度を変えることによって非常に広い範囲にわたって適合させることができる。

本発明に従って製造したカルボキシ官能性の油脂をベースにした配合物は、数パーセントまでの、塩を含むモルタル、石こう、セメント等によって硬化できるのみならず、逆もまた同様に行える：すなわちその無機材料は、室温での数パーセントのオリゴマーの添加により改変（例えば親水化または弾性化）してもよい。

金属塩とCOOH末端のオレオケミカル原料間の反応は、例えば石ケンの製造に用いられる同じ触媒により触媒されてもよい。好ましくは用いられるアミンの外に、例えばグリセロール、ポリオール、ソルビトール、砂糖等のOH官能性の原料も適している。さらにオレオケミカル原料に結合したOH基も反応を触媒する。

成分「カルボン酸」および「金属イオン」は別に（二成分配合物）存在してもよく、組合せて（一成分配合物）存在してもよい。二成分配合物においては、多価塩を水溶液（プライマー）から乾かして基材に塗布するか（基材（例えば紙物の基材）中に既に存在する場合もある）、または攪拌して入れる。塩は細かく研みこさるべきである。比較的大きな粒子の粉末は硬化速度を増加させる。塩は化合物と油脂をベースにしたカルボキシ官能性出発物質が組合せられて存在する（一成分配合物）、硬化は温度を上げるかまたは水分にさらすことにより開始される。水分で硬化する系は、例えば水との予期的反応後にカルボキシル基を

生ずる構造に基づく（例えば無水物を有する油脂をベースにした原料）。

2官能性のCOOH末端のオリゴマー構造単位は、特に2価イオンとは、理想的には直鎖構造を生ずる：3官能性（または3官能性以上）のCOOH末端オリゴマー構造単位は3価イオンと、2官能性構造単位と同じ方法で環状構造を生じ、1価イオンは鎖停止剤として働く。それらの多官能性に関しオリゴマー分子の組成は、最適な性質が予定する利用について得られるよう選択する。非常に弾性なフィルムは直鎖構造を好ましくはベースにする。高強度の組成物は、当業者に知られるように、環状単位を含む。イオン的に環化した構造単位の物性を改良するために、オレオケミカル原料の分子量は200、好ましくは400を超えるべきであり、転換度は高すぎるべきではない、すなわちCOOHの金属の原子価に対する当量で表して、1:2未満、好ましくは1:1.5未満であるべきである。

例えばシュウ酸、アジピン酸、マレイン酸、フタル酸、セバチン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸またはそれらの無水物等の200未満の分子量を有する短鎖の多価塩も30%未満、好ましくは10%未満用いてもよい。

改変のために数%（40%未満）の既述のイオン的に環化したポリマーを含むプラスチック配合物、または数%（40%未満）の他のプラスチック、例えばエチレン/酢酸ビニルポリマー、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアクリレート等を含む配合物も可能である。

特に多価イオンにより結合したオレオケミカル構造単位をベースにした酸は、内部乳化剤、例えば中和した未反応のCOOH基、および/またはノニオン性およびアニオン性の外部乳化剤を用いて、分散体に更に加工してもよい。外部乳化剤は低分子量化合物でもよく、ポリマーでもよい。この様な乳化または界面活性剤は当業者に知られており、様々な文献に記載されている（例えば、テンシドロジー（Tensidology）（D. R. Helmut Stache）、第2版、1981、カール・ハンサート・フェルラック、ミューンヘン/ウィーン、特に771〜778ページ）。

更にアニオン性またはノニオン的に安定化されたポリマー分散体（例えばアク

リレートまたはポリウレタン)も乳化剤として加えてよく、乳化効果は親水性の増加と共に増すことが知られている。ポリマー分散体(例えばポリ酢酸ビニル+コポリマ)の製造に用いる保護コロイド(例えばデンプン、デンプン誘導体、セルロース誘導体、ポリビニルアルコール等)も加えてよい。配合物においては、かく製造したイオンの類に類した酸を含む分散体を商業的に入手し得る分散体と混合してもよく、アニオン性またはノニオン的に安定化された分散体が最良の安定性を有する。

本発明によるポリマー誘導は防腐効果によっても区別できる。金属塩により触媒される CO_2 の脱離、または温度上昇に伴う水の脱離はこの効果の原因となるかも知れない。

本発明を次の実施例により説明する。

実施例

A) 硬質の化合物

実施例 1

1モルのD₁-D₀ 1447(完全にエポキシ化した大豆油とダイマー脂肪酸との1:1の割合の反応生成物、エポキシ基あたり1モルのダイマー脂肪酸)を1モルの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と30℃で反応させる。硬質の弾性ある化合物が48時間後に得られる。

実施例 2

1モルのD₁-D₀ 1448(完全にエポキシ化した大豆油のダイマー脂肪酸との反応生成物、エポキシ基あたり0.8モルのダイマー脂肪酸)を1.5モルの MgO と25℃で反応させる。硬質の化合物が24時間後に得られる。

実施例 3

1モルのD₁-D₀ 1498(完全にエポキシ化した豆油に油エポキシドとダイマー脂肪酸との反応生成物、エポキシ基あたり1.5モルのダイマー脂肪酸)を1モルの MgO および0.2モルのグリセロールと25℃で混合する。固体であるが弾性の化合物が1時間後得られる。

B) 粘着性の化合物

フィルム(厚0.2mm)塗布し、24~48時間で完全に硬化させる。このコーティングコンパウンドも硬化がより早く生じる場合湿った基材に適用される。

実施例 9

2%の水を実施例8の混合物に加える。ホモゲナイズした後、発熱性の硬化が数分内に起る。硬化した物質よりなるフィルムは実施例8のそれと異なるない。

F) 分散体

実施例 10 (実施例 11 との比較例)

D₁-D₀ 1447を冷水中で攪拌し、60%を NaOH で中和した。大きい触媒剤トランスファーを有する微粒の、非常に粘着性の分散体(固体含量35%)が得られ、触媒剤として使用できない(ブナの水についての引張り剪断強さ0.03N/mm²、10cm²オーバーラップ)。換言すれば、結合を破壊した時大量の触媒剤が2つの表面に残る。

実施例 11

D₁-D₀ 1447をカルボキシル基を基準にして MgO で65%中和し、残りの35%のカルボキシル基を中和するのに必要な対応する量の NaOH を含む90℃に加熱した水中で100℃で攪拌した。木材について3N/mm²の引張り剪断強さを有する白色の分散体(固体含量40%)が生成した。

実施例 12

MgO との反応を実施例11と同様に行い、同時に20重量部のバルサム樹脂を溶解剤に100℃で加えた。分散中に NaOH 含量を増加させ、バルサム樹脂のカルボキシル基も中和した。木材について5.0N/mm²の引張り剪断強さを有する均一な分散体が得られた。

実施例 13

分散体を実施例11におけるように調製し、水は分散前に、イオン的に結合した溶解成分の固体含量を基準にして30%の微粒のポリウレタン分散体ブリット・アレスクレバー(ヘンケル社の製品、イソホロンジイソシアネート、ポリテトラヒドロフランおよびリメチロールプロピオン酸をベースにし、 NaOH で中和し

実施例 4

1モルのD₁-D₀ 1447を0.65モルの MgO と20分間80℃で反応させる。非流動性の粘着性の素材が冷却後に得られる。

C) 弾性の化合物

(物性を改良するためのポリマー添加によるポリイオニゼート)

実施例 5

1.5重量部の MgO と反応させた後、80重量部のD₁-D₀ 1448を20重量部のルビスコールK30(ポリビニルピロリドン、BASFの製品)と140℃で反応させる。弾性ある粘着性の化合物が冷却後に得られる。

実施例 6

2.5重量部の MgO と1重量部のZnOと反応させた後、60重量部のD₁-D₀ 1347(2モルのステアリン酸メチルエステルエポキシドと1モルのエチレングリコールとの反応およびグリコールで結合したジカルボン酸へのその後のエステル加水分解の反応生成物)を40重量部のエスコレンUレ-05540(エチレン/酢酸ビニル共重合体)と150℃で反応させる。弾性の透明な化合物(ホットメルト接着剤としても適用している)が冷却後得られる。

D) 弾性の化合物(経理用化合物)

実施例 7

24.8重量部のD₁-D₀ 1347を1重量部の MgO と30℃で反応させ、74.5重量部の白炭(ワイカル、グリュンレーゲルの製品)をニーダーに入れる。生成した化合物は硬質で、手で成形でき、永久的に弾性のシーラントとして適用している。

E) 水分で硬化する系

実施例 8

90重量部のストル-DH4844(無水マレイン酸/ヒマワリ油(3:1))を真空下6時間210℃で攪拌した反応生成物および10重量部の MgO を混合する。

得られた混合物(少なくとも3ヶ月間安定性である)を基材(ガラス板)にフ

たアニオン性のPUR分散体、固体含量35%)を含む。得られた分散体は38%の固体含量を有し、木材について4N/mm²の引張り剪断強さを有する。

引張り剪断強さの測定

引張り剪断強さを10×5×0.5cmの試験片について10cm/分のクロスヘッド速度で測定した。試験片は慢速減速で3日間保存した。試験片のオーバーラップは2×5cmであった(接着表面)。この試験はDIN53254に従って行った。

國際調查報告

International application No.
PCT/EP 93/00727

國際調查報告

EP 9300727
SA 72090

The search lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for those particulars which are merely given for the purpose of information. 19/05/93

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER			
Int. Cl. 5		COB8/24; CO432/26	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classifications and IPC			
B. FIELDS SEARCHED			
Molecular domain(s) searched (Molecular formulae symbols followed by classification symbols)			
Int. Cl. 5		COB8; CO40	
Documents not relied upon (Are interphase documents too in the extent that such documents are used only in the fields searched)			
Excluded data has been checked during the international search (name of law firm and, where practicable, search terms used)			
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Class of document, with indication, where appropriate, of the relevant passage	Relevant to claim No.	
A	EP, A, 0 454 224 (VERBODEN RECYCLING B.V.) 30 October 1991 see the whole document	1	
A	DE, B, 1 273 100 (RHEINPREUSSEN AG.) 16 July 1968 see the whole document	1	
A	US, A, 2 614 998 (P. J. LEA) 21 October 1952 see the whole document	1	
A	FR, A, 1 490 970 (DU FONT DE MEUDONS) 17 July 1967 see page 8	1	
A	EP, A, 0 342 276 (HIPPOON PAINT CO., LTD.) 23 November 1989 see claims 1-15	1	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Item C. <input type="checkbox"/> See patent family name.			
1. Special inspection of other documents: "A" number designating the ground on which the search is not intended to be of assistance. "L" number designating the point held on as to the international filing date of the document, the priority date, or the date of publication, in relation to which the search is not intended to be of assistance. "P" number designating the point held on as to the document, its publication or other publication. "T" number designating the point held on as to the international filing date but does not have the primary character described.			
2. Documents of particular interest: "A" documents of particular interest, the relevant passages are indicated by the number of the point held on as to the document, its publication or other publication. "L" documents of particular interest, the relevant passages are indicated by the number of the point held on as to the document, its publication or other publication. "P" documents of particular interest, the relevant passages are indicated by the number of the point held on as to the document, its publication or other publication. "T" documents of particular interest, the relevant passages are indicated by the number of the point held on as to the document, its publication or other publication.			
Date of the latest completion of the international search		Date of the filing of the international search report	
15 May 1993 (19.05.93)		14 June 1993 (14.06.93)	
Place and mailing address of the ISA/ Burden Patent Office		Authorized officer:	
Frankfurt, Mo.		Anne Mo.	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1997)

Formal document date in month report	Publication date	Formal family number(s)	Publication date
EP-A-0454224	30-10-91	NL-A- 9000920	18-11-91
DE-B-1273100		None	
US-A-2614998		None	
FR-A-1490970		GB-A- 1087286 NL-A- 6612297	01-03-67
EP-A-0342276	23-11-89	JP-A- 6312800A US-A- 4918147	31-05-88 17-04-90

For more details about this report, see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/87.

國際調查報告

PCT/EP 93/00727

International Abstracts

PCT/EP 93/00727

KLAUSURMITTELUNG DES ANWELTUNGSBEREICHES (PATENT) DER DEUTSCHEN PATENTANWÄLTEKAMMER UND DER ANWELTUNGSBEREICHES FÜR DEN VERBUNDENEN PATENTBEREICH (PCT) DER AMT DER EUROPÄISCHEN PATENTANWÄLTEKAMMER (EPO) DER AMT DER EUROPÄISCHEN PATENTANWÄLTEKAMMER (EPO)			
Int. Kl. 5 COBFB/44;		CO4B24/26	
B. SICHTPUNKT DER KLASSIFIZIERUNG			
Erscheinungsform		Erscheinungsform	
Int. Kl. 5		COBFB ; CO4B	
Beschreibung der in der Schutzanschrift gegebenen Vorfindungen, gemäß dem Stand der technischen Entwicklung zu dem Zeitpunkt der Anmeldung			
<p>1. Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von ...</p>			
<p>2. ...</p>			
<p>3. ...</p>			
<p>4. ...</p>			
<p>5. ...</p>			
<p>6. ...</p>			
<p>7. ...</p>			
<p>8. ...</p>			
<p>9. ...</p>			
<p>10. ...</p>			
<p>11. ...</p>			
<p>12. ...</p>			
<p>13. ...</p>			
<p>14. ...</p>			
<p>15. ...</p>			
<p>16. ...</p>			
<p>17. ...</p>			
<p>18. ...</p>			
<p>19. ...</p>			
<p>20. ...</p>			
<p>21. ...</p>			
<p>22. ...</p>			
<p>23. ...</p>			
<p>24. ...</p>			
<p>25. ...</p>			
<p>26. ...</p>			
<p>27. ...</p>			
<p>28. ...</p>			
<p>29. ...</p>			
<p>30. ...</p>			
<p>31. ...</p>			
<p>32. ...</p>			
<p>33. ...</p>			
<p>34. ...</p>			
<p>35. ...</p>			
<p>36. ...</p>			
<p>37. ...</p>			
<p>38. ...</p>			
<p>39. ...</p>			
<p>40. ...</p>			
<p>41. ...</p>			
<p>42. ...</p>			
<p>43. ...</p>			
<p>44. ...</p>			
<p>45. ...</p>			
<p>46. ...</p>			
<p>47. ...</p>			
<p>48. ...</p>			
<p>49. ...</p>			
<p>50. ...</p>			
<p>51. ...</p>			
<p>52. ...</p>			
<p>53. ...</p>			
<p>54. ...</p>			
<p>55. ...</p>			
<p>56. ...</p>			
<p>57. ...</p>			
<p>58. ...</p>			
<p>59. ...</p>			
<p>60. ...</p>			
<p>61. ...</p>			
<p>62. ...</p>			
<p>63. ...</p>			
<p>64. ...</p>			
<p>65. ...</p>			
<p>66. ...</p>			
<p>67. ...</p>			
<p>68. ...</p>			
<p>69. ...</p>			
<p>70. ...</p>			
<p>71. ...</p>			
<p>72. ...</p>			
<p>73. ...</p>			
<p>74. ...</p>			
<p>75. ...</p>			
<p>76. ...</p>			
<p>77. ...</p>			
<p>78. ...</p>			
<p>79. ...</p>			
<p>80. ...</p>			
<p>81. ...</p>			
<p>82. ...</p>			
<p>83. ...</p>			
<p>84. ...</p>			
<p>85. ...</p>			
<p>86. ...</p>			
<p>87. ...</p>			
<p>88. ...</p>			
<p>89. ...</p>			
<p>90. ...</p>			
<p>91. ...</p>			
<p>92. ...</p>			
<p>93. ...</p>			
<p>94. ...</p>			
<p>95. ...</p>			
<p>96. ...</p>			
<p>97. ...</p>			
<p>98. ...</p>			
<p>99. ...</p>			
<p>100. ...</p>			

H. EINGETRAGENE VERPFLICHTUNGSPERSONEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Nr.	Beschreibung der Verpflichtung, wenn erforderlich unter Angabe der entsprechenden Seite	Blatt - Anzahl Pkt.
A	<p>EP,A,O 342 276 (NIPPON PAINT CO, LTD.) 23. November 1969 siehe Ansprüche 1-15</p>	1

Form 9-75 (Rev. 1-10-75)

国際調査報告

EP 9300727
SA 72090

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der in dem angegebenen internationalen Patentamt eingereichten Patentanmeldungen aufgeführt.
Die Anträge sind die Patentanmeldungen, die dem Staat der Quelle des internationalen Patentamts am
Dieser Anhang dient zur Unterstützung und Erklärung des Dokuments.

19/05/93

Im internationalen Patentamt eingereichte Patentanmeldung	Datum der Veröffentlichung	Abhängigkeit der Patentanmeldung	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0454224	30-10-91	NL-A- 9000920	19-11-91
DE-B-1273100		Keine	
US-A-2614998		Keine	
FR-A-1490970		GB-A- 1087286 NL-A- 6612287	01-03-87
EP-A-0342276	23-11-89	JP-A- 63128008 US-A- 4918147	31-05-88 17-04-90

Für weitere Informationen zu dieser Abhängigkeit des internationalen Patentamts, Nr. 1/1971

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶ 識別記号 - 庁内整理番号
C 0 9 J 201/00 J A Q 9286-4 J

F I

(72) 発明者 ダウテ、ペーター
ドイツ連邦共和国 デー-4300 エッセン
1、 クロイツェスキルヒシュトラッセ
5 番

(72) 発明者 クライン、ヨハン
ドイツ連邦共和国 デー-4000 デュッセル
ドルフ 1、 ベートホルフェンシュト
ラッセ 1 番
(72) 発明者 ヴィレケ、ルトガー
ドイツ連邦共和国 デー-4200 オーバー
ハウゼン 12、 リヒャルト・ヴァーグナ
ー・アレー 138番

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成12年8月15日(2000. 8. 15)

【公表番号】特表平7-505421
 【公表日】平成7年6月15日(1995. 6. 15)
 【年通号数】
 【出願番号】特願平5-517055
 【国際特許分類第7版】

C08L 101/00 LTB
 C04B 24/08
 24/28
 C08F 8/44 MHV
 C08K 3/22 KAE
 C09J 201/00 JAQ

【F I】

C08L 101/00 LTB
 C04B 24/08
 24/28 Z
 C08F 8/44 MHV
 C08K 3/22 KAE
 C09J 201/00 JAQ

手続補正書

平成12年 3月22日

特許庁長官様

1. 事柄の表示

平成12年特許第517055号

2. 補正をする者

名称 ヘンケル・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・
 アクティエン

3. 代理人

住所 〒540-0801
 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 14ビル
 市山事務所
 電話 (06) 8549-1101
 FAX (06) 8549-0101

氏名 伊藤 正 (0214) 印



4. 補正対象事項

明細書および請求の範囲

5. 補正対象項目

明細書および請求の範囲

6. 補正の内容

I. 明細書の補正

- (1) 第2頁第5行、「塩酸」とあるを「塩化酸」と訂正する。
- (2) 第2頁第11行、「含有ポリマー」とあるを「含有したポリマー」と訂正する。
- (3) 第3頁第16行、「原料の代表である。」とあるを「原料から調製される。」と訂正する。
- (4) 第4頁第2行、「造粒」とあるを「経路」と訂正する。
- (5) 第4頁第3行、「脂肪酸」とあるを「脂肪族」と訂正する。
- (6) 第5頁10行、「すなわちその無機材料は、とあるを「すなわちこれらの無機材料を」と訂正する。
- (7) 第5頁下から第4行、「火きい」とあるを「高い」と訂正する。

II. 請求の範囲の補正

別紙の通り。

以上

(別 紙)

請求の範囲

1. 多価金属イオンと多価基性カルボン酸から得られるイオン性ポリマーであって、該カルボン酸が塩基をベースにしていることを特徴とするイオン性ポリマー。
2. カルボン酸が1〜10塩基性、好ましくは2〜5塩基性であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のイオン性ポリマー。
3. カルボン酸の分子量が400を超えることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載のイオン性ポリマー。
4. 金属イオンが、カウンターイオンとしてオキไซด์、ハイドロオキไซด์、カーボネートおよびハイドロジェンカーボネートを有するCa、Mg、Zn、Zr、Fe、AlおよびTiのいずれかであることを特徴とする請求の範囲第1〜4項のいずれかに記載のイオン性ポリマー。
5. 金属イオン含量が、塩として90重量%まで、好ましくは40重量%まで、特に好ましくは20重量%までであることを特徴とする請求の範囲第1〜4項のいずれかに記載のイオン性ポリマー。
6. 無水塩および金属塩の混合塩により特徴づけられる、請求の範囲第1項または第2項に記載のイオン性ポリマー製造用の一成分塩の、水分で凝縮する出発混合塩。
7. カルボン酸または無水物を、多価金属イオンをすでに含んでいる基材に塗布することを特徴とする請求の範囲第1〜5項のいずれかに記載のイオン性ポリマーの製造方法。
8. カルボン酸および金属イオンの混合物を高温（20±15℃）で硬化させることによる請求の範囲第1〜5項のいずれかに記載のイオン性ポリマーの製造方法。
9. 接着剤、特にエマルジョンをベースにした、貼圧の、ホットメルトの2成分接着剤としての、および包膜用および基材材料接着剤としての請求の範囲第1〜5項のいずれかに記載のイオン性ポリマーの使用。

10. パテおよびシーラントとしての請求の範囲第1〜5項のいずれかに記載のイオン性ポリマーの使用。

11. 塗料としての請求の範囲第1〜5項のいずれかに記載のイオン性ポリマーの使用。

12. 分散体の形で請求の範囲第1〜5項のいずれかに記載のイオン性ポリマーの使用。

13. フィラーとしての、特にプラスチック用防炎剤としての請求の範囲第1〜5項のいずれかに記載のポリマーの使用。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.